

0002997447

WPI ACC NO: 1984-083727/198414

Acrylate! copolymer pressure sensitive adhesive - with (meth) acrylic ester polymer backbone with attached polymeric moieties

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: HUSMAN J R; KELLEN J N; MCCLUNEY R E; TUMEY M L

Patent Family (10 patents, 11 countries)

Patent		Application					
Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update	
EP 104046	A	19840328	EP 1983305377	A	19830914	198414	B
AU 198319161	A	19840322				198419	E
<b>JP 59075975</b>	A	19840428	JP 1983170511	A	19830914	198423	E
BR 198305024	A	19840508				198426	E
US 4554324	A	19851119	US 1982419025	A	19820916	198549	E
			US 1985719974	A	19850404		
CA 1241479	A	19880830				198839	E
EP 104046	B	19901227	EP 1983305377	A	19830914	199101	E
DE 3382088	G	19910207				199107	E
US 5057366	A	19911015	US 1982419025	A	19820916	199144	E
			US 1985719974	A	19850404		
JP 1993032438	B	19930517	JP 1983170511	A	19830914	199322	E

Priority Applications (no., kind, date): US 1982419025 A 19820916; US 1985719974 A 19850404

#### Patent Details

##### Alerting Abstract EP A

Normally tacky adhesive compsn. comprises a polymer with an inherent viscosity greater than 0.2 and having in its backbone a major proportion by wt. of polymerised (meth)acrylic acid ester of a non-tert. alcohol, the alcohol having 1-14C and an ave. number of C atoms of 4-12, and having attached to the backbone polymeric moieties with a wt. average mol. wt. of above ca. 2000 and a Tg of above ca. 20 deg.C, the number and compsn. of the attached moieties being such as to provide the adhesive compsn. with a shear holding value of at least 50 mins.

Pref. adhesive consists of copolymerised repeating A and C and opt. B monomers where A is the (meth)acrylic acid ester of a non-tert. alcohol, B if present is at least 1 polar monomer copolymerisable with A and used in an amt. of up to 12 wt.% w.r.t. total wt. of all monomers, and C is a monomer of formula X-(Y)n-Z in which X is a vinyl gp. copolymerisable with A and B, Y is a divalent linking gp. and n is 0 or 1, Z is a monovalent polymeric moiety with a Tg greater than 20 deg.C and a mol. wt. of 2000-30000 and which is non-reactive under copolymerisation conditions. The

vinyl gp. of C is copolymerised with the monomers A and B to form a soft polymeric backbone with pendant polymeric moieties, the wt. of C being 1-30 wt.% and B+C being 4-30 wt.% of the total wt. of all monomers. (B) is e.g. (meth)acrylic acid, itaconic acid, (meth)acrylamide, or (meth)acrylonitrile.

Useful for prodn. of adhesive backed tapes and sheets and have a good combination of adhesion, cohesion, stretchiness and elasticity, good peel strength and creep resistance, shear strength and tack, good processability with or without a solvent, resistance to oxidative and photochemical degradation, and in most cases optical clarity.

#### Equivalent Alerting Abstract US A

Adhesive coated sheet material comprises, a backing member and coating covering at least a portion of one major surface of a pressure-sensitive adhesive compsn. This compsn. has copolymer with inherent viscosity greater than 0.2 and consists of copolymerised A and C monomers and opt. B monomer. A is a monomeric acrylic or methacrylic acid ester of a non-tert. alcohol of 1-14C with average of 4-12C. When B is used at least one polar monomer copolymerisable with monomeric acrylic and ester, pref. acrylic acid, methacrylic and acrylonitrile etc. The amt. of B is 12 wt.% of total wt. of monomers. C is monomer of formula  $X-(Y)_n-Z$ , where X is a vinyl gp. copolymerisable with A and B monomers; Y is a divalent linking gp.; where n is 0-1; Z is a monovalent polymeric moiety having Tg greater than 20 deg. C and mol. wt. 2000-30000. Vinyl gp. and A and B monomers are copolymerised to form soft polymeric backbone having pendant polymeric moieties. The wt. of C is 1-30 wt.% of all monomers and B is 4-30 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has good peel strength, shear strength and creep resistance and excellent processability with or without solvent. @(17pp)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—75975

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 7/02  
3/14識別記号  
1 0 1  
C E J庁内整理番号  
6770—4 J  
7102—4 J⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日  
発明の数 4  
審査請求 未請求

(全27頁)

⑭ 粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料

(番地なし)

⑮ 特 願 昭58—170511

⑯ 出 願 昭58(1983)9月14日

優先権主張 ⑰1982年9月16日 ⑱米国(US)  
⑲419025

⑳ 発 明 者 ジェームス・リチャード・ハスマン

アメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センター  
(番地なし)㉑ 発 明 者 ジェームス・ニコラス・ケレン  
アメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センター

㉒ 発 明 者 レベツカ・エレン・マツクルニイ

アメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センター  
(番地なし)

㉓ 出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド・マニユファクチュアリング・コンパニー

アメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センター  
(番地なし)㉔ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 裏材料およびその一主要表面の少なくとも一部分を覆う感圧接着性組成物の塗膜を含む一般に粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料において、その感圧接着性組成物は約0.2よりも大きい固有粘度およびその主鎖中に少なくとも主要重畳部分の重合したモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルを有し、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり、そして、約2,000以上の重量平均分子重および約20℃以上のTgを有するポリマー状成分を前記の主鎖に結合して有し、前記のポリマー中の前記の結合した成分の数および組成は前記の接着性組成物に少なくとも50分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とするシート材料。

(2) 裏材料およびその一主要表面の少なくとも一部分を覆う感圧接着性組成物の塗膜を含む一般に粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料において、その接着性組成物は0.2よりも大きい固有粘度を有しそして下記のような共重合した反復するAおよびCモノマーおよび場合によつてはBモノマーから本質的に成り：

Aはモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルであり、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり；

使用する場合は、Bは前記のモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーであり、好ましいモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルであり、Bモノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の12%までであり；そして

Cは一般式  $X-(Y)_n-Z$

(式中Xは前記のAおよびBモノマーと共重合性のビニル基であり；

Yは2価の結合基であり；そこではnは0または1が可能であり；

Zは20℃よりも高いTgおよび約2,000から30,000までの範囲の分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である1価のポリマー状成分である)

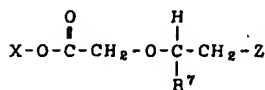
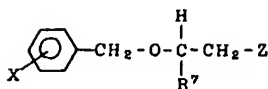
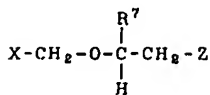
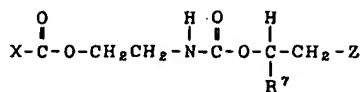
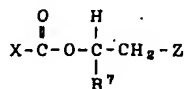
を有するモノマーであり、

そこでは前記のビニル基および前記のAおよびBモノマーは共重合して前記のポリマー状成分をそれらからの側鎖として有する軟質ポリマー状主鎖を形成しそしてそこでは前記のCモノマーの重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約1から30%までの範囲内でありそして前記のコポリマー中の前記のBおよびCモノマーの合計重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約4から30%までの範囲内であり、前記のポリマー中のCモノマーの量は前記の接着性組成

3

基である)から成る群から選ぶ1価の基である)を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の塗布したシート材料。

(6) 前記のCモノマーが



5


物に少なくとも50分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とするシート材料。

(3) 極性モノマーをアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選ぶことをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載のシート材料。

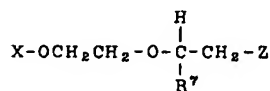
(4) 前記のCモノマーのX基が一般式  $\text{CH}=\text{C}-$  (式中Rは水素原子またはCOO基でありそしてR<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である)を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の塗布したシート材料。

(5) 前記のCモノマーのZ基が一般式：

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ (\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$  [式中R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基であり、nは20から500までの整数でありそしてR<sup>4</sup>は

 および  $-\text{CO}_2\text{R}^6$  (但しR<sup>5</sup>は水素原子または低級アルキル基でありそしてR<sup>6</sup>は低級アルキル

4



(但しR<sup>7</sup>は水素原子または低級アルキル基である)から成る群から選ぶ一般式を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の塗布したシート材料。

(7) 前記のAモノマーがアクリル酸イソオクチルであり、前記のBモノマーがアクリル酸でありそして前記のCモノマーがメタクリレート-末端ポリスチレンであることをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の塗布したシート材料。

(8) 一般に粘着性で感圧接着性組成物において、ポリマーが0.2よりも大きい固有粘度を有しそしてその主鎖中に少なくとも主要重量部分の重合したモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルを有し、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり、そして約2,000以上の重量平均分子量および約20℃以

6

上のTgを有するポリマー状成分を前記の主鎖に結合して有し、前記のポリマー中の前記の結合した成分の数および組成は前記の接着性組成物に少なくとも50分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とする感圧接着性組成物。

(9) 一般に粘着性で感圧接着性組成物において、ポリマーが0.2よりも大きい固有粘度を有しそして共重合した反復するAおよびCモノマーおよび場合によつてはBモノマーから本質的になり、そこでは

Aはモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルであり、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり；

使用する場合は、Bは前記のモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの活性モノマーであり、Bモノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の12%までであり；そして

Cは一般式  $X-(Y)_n-Z$

(式中Xは前記のAおよびBモノマーと共重

7

00 極性モノマーをアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選ぶことをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の接着性組成物。

01 前記のCモノマーのX基が一般式  $\begin{array}{c} R \\ | \\ CH=C- \\ | \\ R^1 \end{array}$  (式中R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である)を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

02 前記のCモノマーのZ基が一般式

$\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ (C-CH_2)_n \\ | \\ H^4 \end{array} R^3$  [式中R<sup>2</sup>は水素原子または低級アル

キル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基であり、nは20から500までの整数でありそしてR<sup>4</sup>は

$\begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ | \\ R^5 \end{array}$  および  $-CO_2R^5$  (但しR<sup>5</sup>は水素原子または

低級アルキル基でありそしてR<sup>6</sup>は低級アルキル基である)から成る群から選ぶ1個の基である)を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

9

合性のビニル基であり；

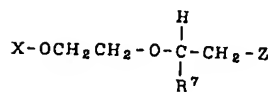
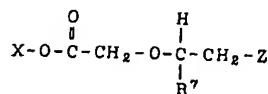
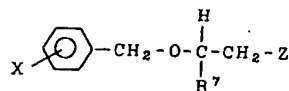
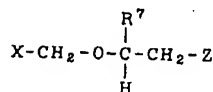
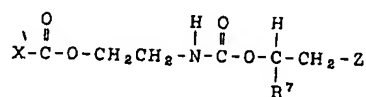
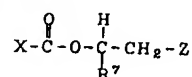
Yは2個の結合基であり；そこではnは0または1が可能であり；

Zは20℃よりも高いTgおよび約2,000から30,000までの範囲の分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である1個のポリマー状成分である)

を有するモノマーであり、そこでは前記のビニル基および前記のAおよびBモノマーは共重合して前記のポリマー状成分をそれらからの側鎖として有する軟質ポリマー状主鎖を形成しそしてそこでは前記のCモノマーの重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約1から30%までの範囲内でありそして前記のコポリマー中の前記のBおよびCモノマーの合計重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約4から30%までの範囲内であり、前記のポリマー中のCモノマーの量は前記の接着性組成物に少なくとも50分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とする感圧接着性組成物。

8

03 前記のCモノマーが



(但しR<sup>7</sup>は水素原子または低級アルキル基である)から選ぶ一般式を有することをさらに特徴と

する特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

04 前記のAモノマーがアクリル酸イソオクチルであり、前記のBモノマーがアクリル酸でありそして前記のCモノマーがメタクリレート-末端ポリステレンであることをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

05 前記のBモノマーをアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから成る群から選ぶ特許請求の範囲第(9)項に記載の接着性組成物。

06 前記のコポリマーが全モノマーの合計重量の約2から8重量%までのBモノマーを含む特許請求の範囲第(2)項に記載の感圧接着剤塗布シート材料。

07 前記のコポリマーが全モノマーの合計重量の2から8重量%までのBモノマーを含む特許請求の範囲第(4)項に記載の感圧接着性組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

11

無溶剤加工性もまた望ましいがこれは定義しにくい特質である。

初期のpsa組成物はエステル化ウッドロジンと混合して粘着性を付与した天然生ゴムから成っていた。これは後日合成アクリル酸エステルエラスマーの導入によつて改良されたがこれは本質的に粘着性でありそして本質的psaの性質の四重の均衡に対して要求される可塑性と順応性を有した。要求が生じると、市場における要求を満たすために基剤のアクリルエステルに改良が行なわれた。アクリル酸エステルに固有の透明性と耐酸化性はそれらがほとんど要求されるpsaテープ利用に対して優れた候補者たらしめた。

多くのブロックコポリマーはpsa性質を有しそして接着強度およびホットメルト加工性を有する、しかしそれらはアクリル酸エステル接着剤の有する耐酸化性または光学的透明性は有していない。種々の参考文献はブロックコポリマーのpsa組成物を教えるが、如何にして接者の性質を改良するかは教えない。それよりも、Harlan (3,239,478)

本発明は一般にグラフト結合したポリマー状側鎖を有するポリマー状アクリルまたはメタクリル酸エステル主鎖を含む粘着性感圧接着剤組成物およびそれを塗布したシート材料に関する。

例えば、接着テープに使うのに適した標準的粘着性感圧接着剤(以後略語「psa」で記す)組成物は接着性、凝着性、伸張性、弾性の不可欠な四重の均衡を有さねばならない。psa塗布テープは少なくとも半世紀間生産された。初期のpsa塗布テープの性能の期待水準は大きくはなかつた。初期のpsaテープは接着させた表面上に少なくとも一時的に接着することが期待され従つて接着の失敗、変色、凝着失敗等のような若干の小問題は目に見られた。主としてこの分野における研究が原因でpsaはより精巧になつたため、塗布されたテープについてのpsaの性能の期待水準は極めて高水準に達した。

ある種のpsa組成物は望ましくも厳しい天候条件にさらしてさえ透明性と日光による老化に耐える。環境上の考慮がより重要であることと共に、

12

はそれらを如何に「耐油性(oil-tolerant)」にしないかを教え、Korpman (3,625,752) およびDowney (3,880,953 および3,954,692) は特別に処方した粘着性付与剤の使用によつて接着性を如何に改良するかを教えそしてFreeman (4,102,835) およびKorpman (4,136,071) は性能範囲を引延ばすためにABAとABコポリマーの組合わせを使用する。

その性質のために接着剤でありそして取引上接着性、凝着性、伸張性および弾性の「四重」の均衡として知られる極度に微妙な性質の均衡を有するpsa系は米国特許第2,884,176号中に記載されている。この性質の均衡を維持する要求は内部強度、即ち凝着性をその他の性質を損なわずそして接着剤系の全体的感圧性質を破壊せずに改良することを極めて困難にする。

「グラフト」コポリマーに関連する先行技術はpsa系を取り扱はない。「グラフト」コポリマーに関する先行技術は感圧ではなくそして本願の教示と正反対の目的に対するものである系の改良に

向けられる。Behrens (米、3,004,958)、Oregorian (米、3,135,717)、Milkovich (米、3,786,116; 3,832,423; 3,862,267)の特許はポリステレンまたはアクリル酸エステルの変質をポリ塩化ビニルまたはメタクリレートポリマーの硬質または半硬質の主鎖に如何にしてグラフト結合させて可撓性および耐温度性および耐衝撃性を与えるかを教える。Harlan (米、4,007,311)はステレン-イソプレン-ステレンブロックコポリマーに対してメタクリル酸メチルをグラフト結合させると弾性または硬質性を考慮せずに接着性を高めることを示す。Ambrose (米、4,075,186)の場合はブタジエン変質をアクリレートポリマー主鎖にグラフト結合させて成形材料をつくるが、これは改良された電気的性質および耐衝撃性を有するがこれは粘着性がない。

多方面の加工適応性および改良された剪断強さを有するアクリル系psaは出願人の知る限りでは未公知である。ここで出願人はアクリル酸エステ

15

論評はまた経済性の考慮ならびにこれらの系が与える環境上の利点をも扱っている。これは環境上は安全であつて、しかも接着剤科学のこの部門で既につくられた利得を犠牲にせず今日の接着剤基準を満たす系に対する緊急な必要性を明確に指摘している。

本発明は一般に粘着性のそして感圧接着性組成物および接着性、硬質性、伸展性および弾性の不可欠な四重の均衡を有する接着剤塗布シート材料を提供する。この接着性組成物はまた良好な剝離強さおよび粘着性質に加えて優れた剪断強さおよび耐クリープ性ならびに溶剤を用いた、または用いない優れた加工性をも有する。大体は、本発明の接着剤組成物は光学的透明性を有しそしてそれらは酸化性および光学的劣化に対し抵抗性を有する。

アクリル系ポリマー状psa組成物は多くの接着剤適用に対して充分以上であることが判り従つて大きな商業的成功を得たけれども、比較的軟かいアクリル系ポリマー状psaによつて与えうるより

ルコポリマー主鎖の顕著な光学的透明性および酸化性および光化学的力に対する抵抗を犠牲にしないような接着剤の製造をここで教える。

半世紀以前に導入された初期の粗psaテープから今日の商業および工業的要求を満たす現在の複雑な特殊化したテープまで浮び上つたpsa技術の水準を理解するためには、本発明のpsa塗付可撓性支持体を生じる性質の微妙な均衡に対して下に述べた物理-化学的根拠を理解する必要がある。これらのことは極めて基礎的方法でCarl A. Dahlquistによつて学際的科学として接着剤の最新論評中に論じられている。参照：Interdisciplinary Science Review、2巻、2号、1977。この論評と共にDahlquist氏は文献目録を出版したがこれは接着剤技術を取扱う何れかの刊行物に見出すものと同様に広範囲のものである。

Adhesives Age、1982年3月号中に掲載された同様に適切な論評は特にアクリルポリマーについて、それらの接着剤における利用、および特に感圧ホットメルト接着系について論じる。この

16

もさらに高い剪断強さのpsa組成物を必要とする多くの用途がなお存在する。そのような用途は少なくとも約50分、好ましくはずっと高く、即ち250-10,000分の剪断強さ値を必要とする。

アクリル系ポリマー状psaの剪断強さを改良する種々の方法が公知であるがそれぞれにはその欠点がある。アクリル系ポリマー状組成物の分子量を剪断強さを改良するために増加させることは可能である、しかしこれは一般に貧弱な加工性を有する組成物を生じる。極性モノマー(例えばアクリル酸含量を増やすことは可能である、しかしそのような増加によれば、一般に接着性粘着または急速粘着の減少がある。アクリル系ポリマー性組成物は交叉結合させることができる、しかしこれには一般に高価な装置を必要としそして交叉結合した組成物もまた急速粘着の減少および低下した加工性になやむ。

本発明に従えば、アクリル系ポリマー材料にそのような高剪断強さ値を賦与するためにアクリル系ポリマー状主鎖の化学的変性によつてアクリル

系psaを強化できることが判明した。そのような化学的変性は本発明においては要求される剪断強さを得るために軟かいアクリル系主鎖に強化用ポリマー状成分を加えまたはグラフト結合することによつて達成する。強化用ポリマー状成分は主鎖上に位置する反応性部位にモノマーを重合させることにより、予め形成したポリマー状成分を主鎖の部位上に結合させることにより、またはアクリル系モノマーを予め形成したポリマー状モノマーと共重合させることによつてグラフト結合させることができる。

強化用ポリマー状成分はアクリル系ポリマー状主鎖と比べて比較的剛性または硬質であり、少なくとも20℃のガラス転移温度(以後「Tg」と略称)および少なくとも2,000の重量平均分子量を有することが要求されることを特徴とする。逆に、アクリル主鎖は約-20℃よりも少なく、通常は約-50℃よりも少ないTgを有する。

これらの強化用ポリマー状成分のそのようなグラフト結合によつてアクリル系ポリマー状psaに

19

成分にグラフト結合したポリマーを含む。ポリマー中の結合するポリマー状成分の数および組成は少なくとも50分の剪断応力保持値を有する接着剤組成物および0.2よりも大きい固有粘度を有する接着剤組成物によつて塗布したテープを与えるようなものである。非第三アルコールは1個から14個までの炭素原子を有し炭素原子の平均数は4-12である。

好ましくは一般に粘着性のpsa組成物は0.2よりも大きい固有粘度を有しそしてAおよびCモノマーそして場合によつてはBモノマーの共重合した反復単位から本質的に成るコポリマーを含む。Aはモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールとのエステルであり、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12である。もしも使用する場合、Bはモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーである。好ましいBモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メ

21

剪断強さの実質的増加を得ることができることが判明した。所要のグラフト結合の量はポリマー成分の型、即ち、その分子量、Tgおよび化学上の型、および生じるポリマー中に要求される剪断強さの量によつて決まる。高分子量グラフト成分による高頻度のグラフト結合は一般に剪断強さのより早い増加をもたらすが、グラフト結合ポリマー成分による過度の強化を避けるように注意すべきであり、そうでなければ接着剤の粘着性の減退を来たすであろう。本発明はポリマー成分のグラフト結合およびそれらのポリマー主鎖中の頻度を適応させることによつて希望する剪断強さを与えるようにポリマー状接着剤組成物を適合させる点で独特の長所を与える。

本発明に従えば、一般に粘着性でそして感圧接着剤組成物はその主鎖中に少なくとも一つの主要重量部分の重合したモノマー状アクリルまたはメタクリル酸の非第三アルコールとのエステルを有し、そして約20℃よりも高いTgおよび約2,000以上の重量平均分子量を有する主鎖のポリマー状

20

タクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルである。Bモノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の12%までである。Cは一般式 $X-(Y)_n-Z$ 、(式中XはAおよびBモノマーと共重合しうるビニル基である。Yは2価の結合基であつてそこではnは0または1である。Zは20℃より大きいTgおよび約2,000から30,000までの範囲の重量平均分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である1価のポリマー状成分である)を有するモノマーである。Cモノマーのビニル基およびAおよびBモノマーは共重合してそれからの側鎖のポリマー状成分を有する軟質主鎖を形成する。Cモノマーの重量はコポリマー中の全モノマーの合計重量の約1から30%までの範囲内である。前記コポリマー中のBおよびCモノマーの合計重量はコポリマー中の全モノマーの合計重量の約4から30%の範囲以内である。

本発明の好ましいpsa組成物において、ポリマーは約0.4から約2までの範囲の固有粘度を有し

22



剪断強さとして測定して最適度の接着力および凝着力を与える。約0.2よりも少ない固有粘度においては、先行技術において言及されたようにより平凡な性質が観察される。2よりも大きく、例えば4もの高さの固有粘度においてはコポリマーは受容できるpsaを与えた。

本発明のpsaを塗布したシート材料は100mmにつき約10ニュートンよりも大きいガラスに対する剥離値(後で定義するような)および約50分よりも大きい剪断強さ(後で定義するような)を有することを特徴とする。

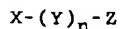
本発明に係わる一般に粘着性でそしてpsaを塗布したシート材料は被地部材およびその一主要表面の少なくとも一部を破壊する上に定義した感圧組成物の塗膜を含む。

モノマーAは、前に言及したように非-第三アルコールのモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸のエステルであつて、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12である。そのようなモノマ

23

るために必要ではないが全モノマーの合計重量の12%までのBモノマーを含めることができる。本発明に係わる好ましいpsa組成物は全モノマーの合計重量の2から8重量%までのBモノマーを含むであろう。

Cモノマーは共重合性ビニル基を有するポリマー状物質であつてそれによつてAモノマーとBモノマーは共重合条件下で共重合するであろう。Cモノマーは次の一般式によつて表わされる：



(式中XはAおよびBモノマーと共重合しうるビニル基であり；

Yは2価の結合基であつて、nは0または1であり；そして

Zは20℃より大きいTgおよび約2,000から3,000までの範囲の重量平均分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である1価のポリマー状成分である。)

本発明において有用な好ましいCモノマーは次の一般式を有するX基を有するものとしてさらに

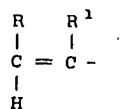
25

一の例にはアクリル酸またはメタクリル酸と1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、およびこれに類するもののような非-第三アルコールとのエステルを含む。そのようなモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸のエステルはこの技術では公知でありそして多くのものは市場で購入することができる。

上述したように、Bモノマーはモノマー状アクリル酸エステルと共重合性である。好ましいBモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルである。Bモノマーは特許請求の範囲に記載のpsa組成物をつく

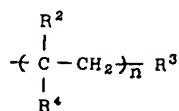
24


定義することができる：



(式中Rは水素原子またはCOOH基でありそしてR<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である)。炭素原子間の二重結合はAおよびBモノマーと共重合しうる共重合性成分を与える。

本発明に係わる組成物をつくるのに有用な好ましいCモノマーはZ基を含みこれは次の一般式を有する：



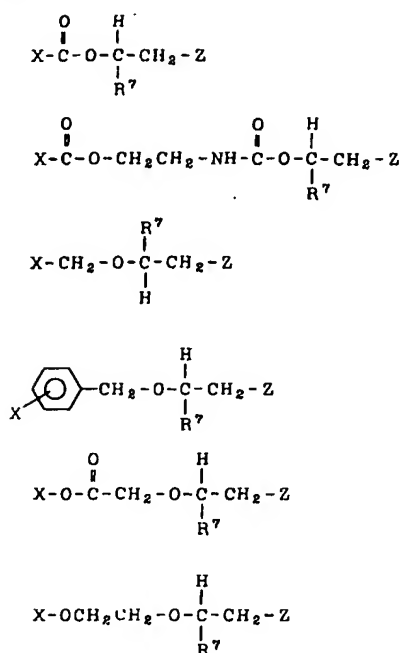
式中R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基であり、nは20から500までの整数でありそしてR<sup>4</sup>は  および-CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>

(但しR<sup>5</sup>は水素原子または低級アルキル基でありそしてR<sup>6</sup>は低級アルキル基である)から成る

26

群から選ばれる1個の基である。

好ましくは、Cモノマーは：



(式中R<sup>7</sup>は水素原子または低級アルキル基であ

27

組成物のあるものはホットメルト接着剤としての実用性を有するが、それらは一般にpsa組成物としての実用性は見出されない。

本発明において有用なビニル末端ポリマー状モノマーは時に巨大分子モノマー(時に「マクロマー(macromer)」と称される)として知られる。そのようなモノマーは公知でありそして米国特許第3,786,116号および3,842,059号中に記載されるようにMilkovich等によつて開示される方法によつてつくることができ、それらの開示はビニル末端ポリマー状モノマーの調製の記載に對し参照してここに記述する。そこに開示されるように、ビニル末端ポリマー状モノマーは重合性モノマーのアニオン重合によつてリビングポリマーをつくつて調製する。そのようなモノマーにはビニル-含有化合物のようなオレフィン基を有するものを含む。リビングポリマーは重合工程に参加せずまたは妨害もしない不活性有機希釈剤の存在においてモノマーをアルカリ金属炭化水素またはアルコキシド塩と接触させることにより都合よ

29

くから成る群から選ばれる一般式を有する。

Cモノマーは官能性末端ポリマーであり、1個の官能基(ビニル基)を有しそして時々「セミテレキリーリク(semitelechelic)」ポリマーとして識別される。(27巻「Functionally Terminal Polymers Via Anionic Methods」D.N. Schultz等、427-440頁、Anionic Polymerization, American Chemical Society [1981])

ビニル末端ポリマー状モノマー(Cモノマー)は、一度アクリレートモノマー(Aモノマー)および、もしも使用すれば、極性モノマー(Bモノマー)と重合すれば側鎖ポリマー状成分を有しこれが軟質アクリレート主鎖を強化するコポリマーを形成して、その結果生じるコポリマー接着剤組成物の剪断強さを実質的に増加させる。上に述べたCモノマーの量は剪断強さ値の最適化が観察される水準を示す。Cモノマーの過剰量は生じるコポリマーを過度に強化し、その接着粘着性を減じそしてそれを接着剤組成物というよりもむしろポリマー状フィルムに似たものにする。そのような

28

くつくられる。アニオン重合を受けることができるモノマーは周知である。実例の種類にはスチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびその異性体を含む。アニオン重合を受けるその他のモノマーもまた有用である。

アニオン重合用開始剤は単官能性リビングポリマー、即ちポリマーの一端のみが活性イオンを含むポリマーを生じるアルカリ金属炭化水素またはアルコキシド塩の何れでもよい。そのような開始剤にはリチウム、ナトリウムまたはカリウムの炭化水素、例えば20個までの炭素原子またはそれ以上、そして好ましくは8個までの炭素原子を含むアルキル基を有する炭化水素を含む。アルカリ金属炭化水素の例にはエチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルナトリウム、オクチルナトリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、第二ブチルリチウム、イソブチルリチウム、tert-ブチルリチウムおよび2-エチルヘキシルリチウムを含む。第二ブチルリチウムが好ましい開始剤である。

-516-

30

開始剤およびモノマーの伝熱および適切な混合を促進するのに用いる不活性有機希釈剤は好ましくは炭化水素またはエーテルである。有用な希釈剤にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンおよびこれに類するもののような飽和脂肪族および脂環式炭化水素を含む。それに加えて、脂肪族および環式エーテル溶剤も使うことができる、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランである。

開始剤の量は通常はリビングポリマーの分子量を指図する。モノマーの量に関してもしも少ない量の開始剤を使う場合はリビングポリマーの分子量は多い割合の開始剤を使う場合よりも一般に大きいであろう。開始剤は有機アニオンの特徴的な色の継続が観察されるまでモノマーに1滴ずつ加え、次いで希望する分子量に対する計算量の開始剤を添加することが一般に得策である。予め滴下によつて添加すると汚染物を破壊するのに役立ち従つてより良い重合の調節を可能にする。一般に開始剤濃度は1モルのモノマーにつき約0.01か

ら約0.1モルまで、またはそれ以上の活性アルカリ金属に変えることができる。好ましくは開始剤の濃度は1モルのモノマーにつき約0.01から約0.04モルの活性アルカリ金属であろう。

重合の温度はモノマーによつて決まる。一般に反応は約-100℃から約100℃までの範囲の温度において行うことができる。

アニオン重合は開始剤またはリビングアニオンを破壊する物質を排除するような条件下で行なわなければならない。水および酸類は排除しなければならない。従つて重合は無水条件下で窒素、ヘリウムまたはアルゴンのような不活性雰囲気中で行なう。

リビングポリマーはいくつかの方法で重合停止することができる。しかし、条件は副反応のない定期的の停止を与えるように選ぶことが必要である、或る条件下ではリビングポリマー状アニオンはハロゲン含有停止剤と直接反応して、例えばビニル停止ポリマー状モノマーを生じることが許容することができる。しかし、多くの場合、ポリマー状

31

アニオンは非常に反応性でありそして重合停止剤との反応は非選択的である。ハロゲン原子の置換に加えて、それは水素原子を取り去ることがありまたはビニル基それ自身を含めて、存在する他の官能基と反応することがある。この事は官能性でないポリマー類または希望しない官能性および分子量を生じる結果となる。場合によつては、これらの条件下で、ビニル末端ポリマーはリビングアニオンによつて攻撃されてその官能性が破壊される。

上記の問題に打ち勝つための一手段はリビングアニオンの反応性を弱めることで、従つて実際の連鎖停止前に反応性の少ない末端基によつて「キャッピング」することにより副反応を受け難くする。好適な「キャッピング剤」には酸化エチレンおよび酸化プロピレン、および1,1-ジフエニルエチレンのような低級酸化アルキレンを含む。好ましいキャッピング剤は酸化エチレンのような酸化アルキレンである。キャッピング剤はリビングポリマーと反応してオキサン環を破壊する。

33

32

ないでアルコキシアニオンは停止剤のハロゲン原子を選択的に置き換えてビニル基を完全に残す。

キャッピング反応は重合温度においてリビングポリマーにキャッピング反応体を加えることによつて、重合停止反応の場合のように全く簡単に行なわれる。反応は直ちに起こる。停止反応の場合のように開始剤の量に対して僅かに過剰モルのキャッピング反応体を用いることができる。反応はモルに対しモルのペースで起る。この反応はMilkovichの米国特許第3,842,059号中に記載されている。停止剤との反応は希望するビニル-末端ポリマー状モノマーを与える。

停止の第二の方法は、ビニル末端ポリマー状モノマーの合成に対してまた有用であつて、前に記載したようにしてリビングアニオンをキャッピングしそして次にアルコキシドイオンをプロトン化してヒドロキシル末端ポリマーが生じる。次いでヒドロキシル基をイソシアナート基(ハロゲン原子の代りに)を含む停止剤と反応させてビニル末端が生じる。この反応に対する好適な停止剤はア

ルキル基中に1から4個までの炭素原子を有するイソシアナトアルキルアクリレートまたはメタクリレートである。ヒドロキシル基とイソシアナト基は反応してポリマー状セグメントと「モノマー状」末端基間にウレタン結合をつくる。アルコキシドの中間的プロトン化は停止に際して不必要な副反応を防ぐために必要である。

米国特許第3,786,116号は共重合前のビニル末端ポリマー状モノマーのポリマー鎖の分子量分布は狭く、即ち1.1多分散度 (polydispersity) でなければならないと教えるが、本発明に係わる有用なpsa組成物は接着性質に有害作用なしに約3までの多分散度を有するポリマー状モノマーを有する。これらの広い分子量分布は重合温度および使用するリチウムアルカリ開始剤における既知の変化によつて得ることができる。

本発明において有用なビニル末端ポリマー状モノマーは遊離基重合(むしろアニオン重合ではなく)によつてもつくることができる。熱遊離基開始剤を使用してセミ-テレキ-リックポリマーを

つくるのに既知の方法を使うことができる。例証的方法はY. Yamashita, K. Ito, H. Mizuno および H. Okada の Polymer Journal 14, 255-260 (1982) および K. Ito, N. Usami, および Y. Yamashita, Macromolecules 13, 216-221 (1980) 中に記載される。これらの官能性ポリマーは次いで標準の縮合化学、開環反応、等を使用してビニル末端モノマーに転化することができる。特に、カルボン酸末端低分子量ポリスチレンは開始剤として4, 4'-アゾビス-(4-シアノパレリン酸) および  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  のような酸-含有連鎖移動剤を使用してつくることができる。セミ-テレキ-リックポリスチレンは次いで、例えば、グリシジルメタクリレートの開環を経てビニル末端にすることができる。これらビニル末端ポリマーは高多分散度を有する。

Aモノマー、もしも使用するならばBモノマー、およびCモノマーの慣用の遊離基重合による共重合は、例えばUlrichによつて米国再発行特許第2,490,6号中に記載されている。モノマー類

35

は好適な不活性有機溶剤中に溶かしそして好適な遊離基開始剤を使用して標準的遊離基重合によつて重合させる。使用しうる好適な遊離基開始剤には2, 2'-アゾビス(イソプロチロニトリル)のようなアゾ化合物、tertブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドまたはシクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシドを含む。全重合性組成物を基準にして、一般に約0.01から約5重量%までの熱活性化性開始剤を使用する。

後者の遊離基重合において利用する有機溶剤は反応体および製品に対し不活性でありそして別に反応に逆に作用しないような何れの有機液体も可能である。好適な溶剤には酢酸エチルおよび酢酸エチルとトルエン、ヘプタンとトルエンとイソプロピルアルコールおよびヘプタンとトルエンとメチルアルコールのような混合物を含む。他の溶剤系も有用である。溶剤の量は反応体と溶剤の合計重量を基にして一般に約30-80重量%である。ここに記載した溶剤重量に加えて、前記の共重合

37

36

は懸濁、乳化および塊重合のような他の周知の技法によつて行なうことができる。

上記のように、好ましいグラフト結合技法にはモノマーA、B(もしも使えば)およびCの共重合を含みそしてCは化学的に適合させた分子量を調節した巨大分子モノマーでありそして軟質で順応性のアクリル主鎖の剪断強さを最適にするように充分高いTgを有するように選ぶ。本発明の改良した剪断強さのポリマー状psa組成物をつくるためにその他のポリマーグラフト結合技法もまた用いることができる。各グラフト結合法は最終生成物の性質の高度の予報性を与える。

別法のグラフト結合技法には軟質で順応性のアクリル系ポリマー状主鎖の予備形成、次いで予備形成したポリマー状主鎖とモノマーとの共重合によつて主鎖上に高Tgポリマー状成分をつくつて希望する剪断強さを得る方法を含む。そのような組成物は、例えば、メタクリル酸メチルモノマー予備形成したアクリル酸イソオクチル/メタクリル酸ジメチルアミノエチルのポリマー状主鎖にグ

ラフト結合することによつて得ることができる。

その他の同等に有効な接近は予備形成の軟質の耐応性アクリルポリマー状主鎖に対する予備形成高Tgポリマー状成分のグラフト結合である。そのような組成物は、例えば、硬質ヒドロキシ-末端ポリスチレン成分を予備形成のアクリルモノマー系主鎖にグラフト結合することによつて得ることができる。

これらおよびその他の有用なグラフト結合技法はNoshayおよびMcGrath, による Academic Press (1977) の Block Copolymers 2 章、13 - 16 頁中の概観に、そしてより詳細には Graft Copolymers, Battaerd and Tregear, J. Wiley & Sons (1967) 中に記載されるように周知である。

本発明に従つてつくる接着性コポリマー組成物は慣用の塗布技法によつて好適な可視性または非可視性塗地材料上に容易に塗布して本発明に係わる塗布した接着性シート物質を生産する。可視性塗地材料はテープ塗地として通常使用する材料ま

たは何等かその他の可視性材料の何れでもよい。本発明の接着性組成物用に有用な通例のテープ塗地として使われる可視性塗地材料の典型的例には紙製のもの、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート)、酢酸セルロースおよびエチルセルロースのようなプラスチックフィルムを含む。

塗地材料はまた合成または天然の材料、例えば、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料およびこれに類するものの糸でつくつた織つた布または天然または合成繊維またはこれらの配合物の空気抵抗ウェブのような不織布のような織物でつくことも可能である。塗地材料はまた金属、金属化ポリマーフィルム、またはセラミックシート材料でつくこともできる。塗布したシート材料はラベル、テープ、標識、覆い、標識証印、およびこれに類するもののような psa 組成物が利用される慣用的に公知の何れの物品の形態もとることができる。

39

本発明の psa 組成物はロール塗布、吹付け塗布、カーテン塗布およびこれに類するもののような種類の通例の塗布技法の何れによつても塗布することができる。psa 組成物はこの目的のための好適な慣用の塗布装置を使用して変性せずに押し出し塗布、共押し出し、ホットメルト塗布およびこれに類する方法で塗布することもできる。下塗りを使用することもできるがこれは常に必要なものではない。

本発明の接着剤は引続く交叉結合なしで改良された剪断強さを与えるけれども、もしも必要ならば、輻射エネルギーまたは化学的手順を使用して接着剤性質の「四重」の均衡を乱すことなく交叉結合させることによつてさらに溶剤抵抗および光化学的または酸化性影響力に対する抵抗を得ることができる。

40

#### 実施例

下記の詳細記述はビニル末端ポリマー状モノマー(〇モノマー)および種々の A、B および C モノマーによつてつくる種々のコポリマー接着剤組成物の典型的調製を含む。A および B モノマーは後文で第 I 表中に示す。〇モノマーは C-1 から C-17 までとして識別しそして第 II 表中に明確に詳細に記載する。本発明に従つてつくつた実施例 1-74 の psa 組成物は第 III 表中に示す。その他の番号を付した実施例は第 II 表の後に続く。実施例中の総ての部は別に指定しない限り重量による。

#### 術語の定義

数平均分子量( $\bar{M}_n$ )、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )、および Z-平均分子量( $\bar{M}_z$ )はポリマー試料の分子量分布の周知の数理的記述である。

「P」と略記した多分散度はポリマーの分子量分布の尺度でありそして  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  として定義される。

上述のそれぞれはポリマー化学者その他によつて使われる周知の述語である。これらの述語の語

源のそれ以上の解説は Experimental Methods in Polymer Chemistry, Wiley and Sons, 1981, 3 章の表題「Molecular Weight Averages」、57-61 頁中に見出されるであろう。

#### 試験方法

各実施例の psa 塗布可撓性シート材料を評価するために使用した試験方法は工業標準試験である。標準試験は American Society for Testing and Materials (ASTM)、Philadelphia, Pennsylvania および Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)、Glenview, Illinois の種々の出版物中に詳細に記載されている。標準的試験方法は詳細に下に記述する。標準的試験法のそれぞれの出典も与えられる。

剪断強さ (参考文献: ASTM: D3654-78; PSTC-7)

剪断強さは接着剤の凝着性または内部強さの尺度である。これは接着性ストリップを標準の平らな表面からそれが貼付されている表面と平行する方向に一定圧力で引張るのに要する力の量に基づ

いている。これは標準面積の接着剤を塗布したシート材料を不銹鋼シートパネルから一定の標準荷重の応力下で引張るのに要する時間(分)に関して測定する。

試験は各ストリップの  $12.5\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$  部分をテープの一方の端の部分をして自由にパネルに固く接触するようにして不銹鋼パネルに適用した接着剤を塗布したストリップについて行つた。塗布したストリップを付着させたパネルを歯板 (rack) 中にパネルが延長したテープの自由端と  $178^\circ$  の角度をつくるように固定し次いでこれを塗布したストリップの自由端から吊下げ重量として適用した  $1\text{ kg}$  の力の適用によつて伸張する。 $180^\circ$  より少ない  $2^\circ$  は何らかの剥離力を無効にするために使用されこのようにして剪断力のみを一試行において測定して、より正確に試験を行なっているテープの保持力を決定することを保証する。試験パネルから分離するための各テープ見本に対する経過時間を剪断強さとして記録する。

剥離接着力 参考文献: ASTM D3330-78 PSTC-1

43

(11/75)

剥離接着力は固有の角度と除去速度で測定した試験パネルから塗布した可撓性シート材料を除去するために要した力である。実施例中この力は塗布したシートの幅  $100\text{ mm}$  ( $\text{N}/100\text{ mm}$ ) についての Newton で表現する。手順は次のようである:

- 1).  $12.5\text{ mm}$  幅の塗布したシートを清浄なガラス試験板の水平表面に少なくとも  $12.7\text{ mm}$  線状  $\text{cm}$  を固く接触させて適用する。ストリップの適用には硬質ゴムローラーを使用する。
- 2). 塗布したストリップの自由端を後方に二重に折返してそれ自身がほとんど触れるようにすると除去角度は  $180^\circ$  になるであろう。自由端を接着試験機の物差しに結合する。
- 3). ガラス試験板を引張り試験機のジョー (Jaw) に固定し、本機は  $2.3\text{ m/分}$  の一定速度で板を物差しから速くへ移すことができる。
- 4). テープがガラス表面から剥離されたときに Newton による物差しの読みを記録する。データは試験中に観察された数の範囲として報告さ

45

-520-

44

れる。

#### 固有粘度測定

本発明の教示から引き出される利益を理解するために、剪断強さおよび加工性における改良を接着剤および接着剤中に配合されるポリマー状モノマーの分子量と関連させることが必要である。この目的に対して、接着剤の希釈溶液の粘度の測定は同一条件下で行つた対照実験と比べた場合明瞭に改良程度を示す。これは顕著な比較値でありそして絶対値は必要でない。

固有粘度は慣用の手段によつて  $25^\circ\text{C}$  に調節した水浴中で Gonnon-Penske #50 粘度計を使用して  $10\text{ ml}$  のポリマー溶液 (酢酸エチル中のポリマーのデシ立当り  $0.2\text{ g}$ ) の流れ時間を測定する。実施例および比較のために行つた対照実施例は同一条件下で試験した。

#### ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー状モノマーの分子量分布および側鎖強化成分を与えるためにポリマー状モノマーを利用する psa の特徴付けは慣用のゲル透過クロマトグ

46

ラフィー (GPC) によつた。

$10^6\text{\AA}$ 、 $10^5\text{\AA}$ 、 $10^4\text{\AA}$ 、 $10^3\text{\AA}$ 、 $500\text{\AA}$  および  $100\text{\AA}$  の寸法の6つのウルトラ STYRAGEL<sup>®</sup> を装置した高性能液体クロマトグラフ、Hewlett-Packard Model 1084B を全測定に使用した。試料はジエチルエーテル中のジアゾメタンによつて前処理した。乾燥後、試料を0.25% (w/v) の濃度でテトラヒドロフラン中に溶かしそして0.5マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して濾した。試料は170  $\mu\text{l}$  から200  $\mu\text{l}$  までの容量で注入しそして40°Cに維持したカラムを通して1ml/分の速度で溶出させた。溶剤としてテトラヒドロフランを使つた。示差屈折計検知器はHewlett-Packard Model 79877AでありそしてUV検知器はHewlett-Packard Model 79875Aであつた。系はポリスチレン標準を使用しそしてリニヤール・リースト・スクエアー・フィット (linear least square fit) を用いて校正した。総てのGPC計算はHewlett-Packard Model 3388積分器によつて行ないそして総ての分子量平均はポリス

47

つた。温度計、機械攪拌機、隔膜、Dean-Starkトラップおよび凝縮器を取付けた5立、四ツロフラスコに2400mlの試薬級シクロヘキサンを装入しそしてその中で緩いアルゴン流下でシクロヘキサンを加熱還流させた。シクロヘキサンの少量(200ml)をトラップを通して除去して系から水を排除し、およそ2200ml(1694g)のシクロヘキサンを残した。

スチレンモノマーを200メツシュのシリカゲル上にアルゴンの下で通して清浄化しそして次に100ml(89.2g)のこのスチレンモノマーを注射によつて隔膜を通して反応フラスコ中に挿入してシクロヘキサン中のスチレンモノマーの5重量%溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの1.1モル溶液約5から10滴までを1滴づつモノマー溶液(約50°Cまで冷やしておいて)装置に弱黄色が持続するまで加えた、これは不純物との反応の完結を示す。次いで16.2ml(17.8ミリ当量第二ブチルリチウム)の溶液を急速に加えると発熱反応が起きた。冷却しなが

49

チレン当量分子数である。分子量平均および多分散度は受容された実地に従つて計算した。GPC試験方法はさらに「Modern Size Exclusion Liquid Chromatography」Practice of Gel Permeation Chromatography John Wiley and Sons, 1979中に説明される。

#### 「C」モノマーの調製

特許請求の範囲中およびここで「C」モノマーとして認定したポリマー状ビニル末端モノマーは下に記載するようにしてつくる。

「C」モノマーは前の記述中および表中に「C」モノマー類「C-1」-「C-17」として識別する。反復モノマー単位の詳細(「反復単位」)、停止の化学的型(「停止」)、重量平均分子量(最も近い1,000にまるめる)(「分子数」)および多分散度(「多分散度」)は第II表中に与える。

#### モノマー「C-1」

約4,000の平均分子量を有するメタクリレート末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつく

48

らフラスコ内容物を65°Cに保つた。約1時間後に重合は実質的に完了するので次いで温度を35°Cまで下げた。酸化エチレンガスを反応混合物の上から加えそしてポリスチリルリチウムの橙色が完全に消滅するまで溶液を15分間急速攪拌した。次いで5ml(5.7g)の新たに蒸留した塩化メタクリロイルによつて反応を急冷し、室温まで冷却しそして室温で約1時間攪拌した。

生じた粗ポリマー溶液を次におよそ $\frac{1}{5}$ の容量に縮減しそして過大量のイソプロパノールに滴下して加えた。沈殿したポリマーを大型の焼結したガラス漏斗に集め、環境条件下で一晩乾かし、さらに65°Cで24時間強制空気炉中で乾かしそして最後に完全に真空中で乾かした。

ゲル透過クロマトグラフィーは3837の数平均分子量( $\bar{M}_n$ )および4448の重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )を示し、多分散度(P)は1.16の結果となつた。モノマー「C-2」

大体はモノマー「C-1」の調製に対して上に示した手順に従つて約9000の平均分子量を有

するメタクリレート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。しかし、このモノマーの調製においては150g(1.44モル)のステレンを1155gのシクロヘキサンを含む3立のMortonフラスコに装入して11.5重量%の溶液を得た。この溶液を約50℃に熱しそしてシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの1.4モル溶液を滴下によつて弱黄色が持続するまで加え、次いで10.7mlの追加の第二ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を急速に加えた。冷却によつて反応混合物を65℃に保つた。約1時間後、溶液を35℃に冷やしそして次に酸化エチレンを反応混合物の上に導入しこれを急速に約15分間ポリスチリルリチウムの橙色が消滅するまで攪拌した。次いで5ml(51.2ミリ当量)の塩化メタクリロイルによつて反応を急冷した。ポリマー溶液を上記のようにして容積を減じそしてポリマーを沈殿させそして乾燥させた。ゲル透過クロマトグラフィーは8394の数平均分子量、8842の重量平均分子量および1.05の多分散度を示した。

51

予めポリスチリルリチウムから蒸留した2100gのシクロヘキサンを装入した。シクロヘキサンを50℃に熱しそしてシクロヘキサン(23.4ミリモル)中の第二ブチルリチウムの1.17モル溶液20mlを注射器によつてフラスコに加えた。精製したステレンモノマー(350g)を一度にフラスコに加えると発熱反応が起つた。冷却によつて温度を74℃以下に保ちそして次に、1時間の間反応混合物をおよそ50℃に維持した。その後混合物を40℃に冷やしそして予め水酸化ナトリウム上を通した酸化エチレンを徹しくかきまぜながらポリスチリルリチウムの赤色が弱黄色に変わるまで導入した。そのとき1.4g(23.4ミリモル)の酢酸を加えて反応を急冷した。反応混合物を乾燥空気中で飽和させ、10.9g(70.2ミリモル)のメタクリル酸2-イソシアナトエチルおよび4滴のジオクト酸錫触媒を加え、そして得られた混合物を60℃に熱しそしてこの温度を14時間保つた。

次に混合物を冷却しそして30立方のメタノー

53

#### モノマー「0-3」

前記モノマー「0-1」の調製で用いた手順に従つて約12,000の平均分子量を有するアクリレート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。ステレンモノマー(262.5g)を2500ml(1925g)のシクロヘキサンに加えて12重量%の溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの1.4モル溶液をモノマー溶液に加えそしてモノマー「0-1」について記述したようにして反応を進行させた。新たに蒸留した5ml(5.7g)の塩化アクリロイルで反応を急冷した。生じたポリマーの分析結果は次のようであつた： $\bar{M}_n$  10,249、 $\bar{M}_w$  13,748およびP 1.34。

#### モノマー「0-4 (a)」

平均分子量20,000を有するメタクリレート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。機械的攪拌機、ガス入口、凝縮器、添加漏斗および温度計を装置しそして乾燥アルゴンでパージした火炎乾燥の5立ガラス製五ツロフラスコに

52

ル中でポリマーを沈殿させ、真空乾燥して340g(97%収率)のメタクリレート-末端ポリスチレンモノマーを得、これは数平均分子量16,700、重量平均分子量18,036および多分散度1.08を有していた。

#### モノマー「0-4 (b)」

約10,000の平均分子量を有するメタクリレート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。手順はモノマー「0-4 (a)」の調製に用いたものと同じであつたがリチウム開始剤とステレンモノマーの量は0-4 (a)分子量の約半分、即ち10,000のポリマー状モノマーを生じるように選んだ。生じたモノマーをゲル透過クロマトグラフィーによつて分析して次の結果を与えた： $\bar{M}_n$  9,600； $\bar{M}_w$  10,464および1.09の多分散度。

#### モノマー「0-5」

約12,000の平均分子量を有するアクリレート-末端ポリ(tert-ブチルスチレン)ポリマー状モノマーをつくつた。162ml(143.2g)

54



の *tert.*-ブチルスチレンを無水状態で反応フラスコ中の 2500 ml のシクロヘキサンに加えて溶剤中の 6.9 重量部のモノマー溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.25 モル溶液のおよそ 5 ないし 10 滴をモノマー溶液に加えて不純物を除去しそして次に 11.8 ml (14.7 ミリ当量) の第二ブチルリチウムを急速に加えると発熱反応を生じた。冷却によつて温度を 65°C に保つた。反応完結時に混合物を 35°C に冷却し、酸化エチレンガスを導入してポリスチリルリチウムと実質的に反応させそして得られた混合物を 5 ml の塩化アクリロイル (5.7 g、63 ミリ当量) で急冷した。溶液の濃度を縮減しそして前記のようにイソプロパノールに加えてポリマーを沈殿させこれを集めて乾かした。分析結果は次のようであつた:  $\bar{M}_n$  11,130;  $\bar{M}_w$  12,570 および多分散度 1.13。

#### モノマー「C-6」

アクリラート-末端ポリ(アルファ-メチルスチレン)ポリマー状モノマーをつくつた。アルフ

55

#### モノマー「C-7」

約 22,000 の平均分子量を有するアクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。2500 ml (1925 g) のシクロヘキサン中に 270 ml (245.7 g) のスチレンモノマーの 1.13 重量部溶液をつくりそしてモノマー「C-1」について示した手順に従つて第二ブチルリチウム (12.3 ミリ当量) の 1.25 モル溶液 9.8 ml をこの溶液に加えて  $\bar{M}_n$  20,231;  $\bar{M}_w$  24,722 および P 1.22 を有するポリマー状モノマーをつくつた。

#### モノマー「C-8」

1800 ml (1386 g) の乾燥させたシクロヘキサン、268 ml (244 g) のスチレン、シクロヘキサン (8.13 ミリ当量) 中の第二ブチルリチウムの 1.1 モル溶液 7.4 ml を使用しそして 7.5 ml の塩化メタクリロイルで急冷して約 30,000 の分子量を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。ポリマー状モノマーは  $\bar{M}_n$  22,371;  $\bar{M}_w$  26,855 および

57

α-メチルスチレン (498 g) を 2.5 立の乾燥させたテトラヒドロフランに加え、生じた溶液を 1.4 M の第二ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液で持続する橙色に達するまで滴定しそして次に、フラスコ内容物が環境温度 (23°C) である間に、65 ml の第二ブチルリチウム溶液 (91 ミリ当量) を全部一度に加え、発熱反応を起こさせた。温度は 26°C に上つた。ドライアイス-2-プロパノール浴中で冷やして温度を -70°C に下げそして -70°C の温度に 45 分保つた。液状酸化エチレン (15 g) を次に加えたが反応は起つたように見えなかつた。冷却浴を取除きそして反応混合物が -30°C に固まるのを許容するとその時点で酸化エチレンはリビングアニオンと反応しそして色が赤血から透明に変つた。反応混合物を 30 g のアクリロイルアルコールの添加によつて停止させその間混合物は 0°C に維持した。得られたポリマーを 2-プロパノール中で沈殿させそして乾かした。分析結果:  $\bar{M}_n$  6,321;  $\bar{M}_w$  10,632; P 1.68。

56

P 1.20 を有していた。

#### モノマー「C-9」、「C-10」、「C-11」

下記の手順によつて高多分散度を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた: 2 立の三つ口 Morton フラスコに 700 ml のシクロヘキサンを装入しこれをアルゴン気流下で 600 ml に濃縮した。シクロヘキサンを室温まで冷却し、次いで注射器によつて 75 ml のスチレン (68.2 g) を加えた。次いでシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.25 M 溶液 6 ml を 25 ml のシクロヘキサンで希釈して 45°C に保持したスチレン溶液に滴下して加えた。添加は 15 分で完了しその後反応混合物をさらに 10 分間かきまぜそして室温に戻した。次いで酸化エチレンを注射器によつて急速攪拌中の溶液に混合物が無色になるまで加えた。その時点で、2 ml の塩化メタクリロイルを加えた。生じた溶液の  $\frac{1}{2}$  の溶液に縮減し、次に急速に 2-プロパノール (800 ml) 中に注ぎ入れ生成物を沈殿させこれを乾燥させた。この手順を二つの追加モノマー調製に対し

58

て繰り返した。希望するにより大きいまたはより小さい分子量範囲をつくるために開始剤の量と添加時間を変えた。これらの調製の結果高分散度の三つのメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた：

モノマー	反復単位	停 止	分子量	多分散度
0-9	スチレン	メタクリラート	18,000	1.94
0-10	スチレン	メタクリラート	20,000	1.92
0-11	スチレン	メタクリラート	22,000	2.26

#### モノマー「0-12」

遊離基技法を使用して約18,000の平均分子量を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。

スチレンモノマー(300g、2.88モル)、チオグリコール酸(メルカプト酢酸)(15g)およびキシレン(300g)を磁条でパージした1立分別樹脂フラスコ中で合わせ<sup>80</sup>して急速撹拌しながら105℃に加熱した。<sup>80</sup>mlのテトラヒドロフランに溶かした12gの4,4'-アゾビス

(4-シアノ吉草酸)(98%活性)、を1滴ずつフラスコに2時間に亘つて加えた。105℃で30分間追加加熱した後0.5gのヒドロキノンを加えそしてフラスコを多量の空気で洗った。反応混合物を室温まで冷却しそして生成物を2-プロパノール中に沈殿させ、テトラヒドロフラン中に再溶解し、2-プロパノール中に再沈殿させ、濾過しそして乾かした。

生成物(25g、2.5ミリ当量COOH)を500ml丸底フラスコに入れそして100gのキシレン中に溶かした。N,N-ジメチルベンジルアミン(0.5g)およびメタクリル酸グリシジル(1g、7.5ミリ当量)をフラスコに加えそして混合物をかきまぜそして4時間加熱撹拌させた。その後混合物を室温まで冷やしそして生じたポリマーを2-プロパノール中で沈殿させ、テトラヒドロフラン中に再溶解しそして再度2-プロパノール中で再沈殿させた。次いでポリマーを60℃において一晚真空乾燥しそして分析して次の結果を得た： $\bar{M}_n$  8,792； $\bar{M}_w$  17,503およびP 1.99。

59

60

#### モノマー「0-13」

モノマー「0-1」に示した手順に従つて平均分子量10,000を有するメタクリラート-末端ポリビニルトルエンポリマー状モノマーをつくつた。反応フラスコへの装入は1,750mlのシクロヘキサン、165mlのビニルトルエンおよび11mlの1.4モル第二ブチルリチウム-シクロヘキサン溶液で、急冷には4mlの塩化メタクリロイルを用いた。ポリマー分析は次の結果を得た： $\bar{M}_n$  9,132； $\bar{M}_w$  10,096およびP 1.11。

#### モノマー「0-14」

平均分子量10,000を有するアクリラート-末端ポリメチルメタクリラートポリマー状モノマーをつくつた。再結晶し乾燥させた5部のフルオレンを撹拌機、温度計、アルゴン入口およびゴム隔膜を設けた1,000ml三ツ口フラスコ(これらの総ては予め火炎処をしておいた)の中に入れた。乾燥テトラヒドロフラン40.0部をフラスコ中に蒸留して入れそして第二ブチルリチウムのシクロヘキサン中の1.4N溶液15部を隔膜を通して加

え、僅かのアルゴン圧の下でフルオレニルリチウムの橙-赤色溶液が生じた。フラスコ内容物を-76℃に冷やしそして65部の乾燥させた新たに蒸留したメタクリル酸メチルを隔膜を通して急速に加えた。反応温度は急に-20℃まで上りそして冷却によつて徐々に-76℃に戻つた。1時間撹拌した後、3部の酸化エチレンをフラスコ中に吹き込みそしてフラスコを-10℃に温ためて液体を橙-赤色から淡黄色に変えた。次いで塩化アクリロイル(3部)を急冷するために加えた。次に反応混合物を室温にあたためそして滴下しながら4立のヘキサンに激しくかきまぜながら加えて白色固体を沈殿させた。固形物を濾し、乾かし、トルエン中に再溶解し、濾して不純物を除きそしてメタノール中で再沈殿させた。その結果生じた固形物は次の性質を有するポリマー状モノマーであつた：重量平均分子量10,420および多分散度2.6。

#### モノマー「0-15」

ビニル-末端ポリメチルメタクリラートポリマ

61

—524—

62

一状モノマーをつくつた。撹拌器、温度計、アルゴン入口およびゴム隔膜を装備し予め火炎乾燥させた500ml四つ口フラスコに再結晶しそして乾燥したフルオレン(0.83部)を入れた。テトラヒドロフラン(200部)をカリウムケチル(ketyl)からフラスコ中に蒸留して入れそしてシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの1.4N溶液3部を加えて、橙赤色溶液を生じた。フラスコ内容物を-76℃に冷やしそして50部のメタクリル酸メチルを滴下しながら30分に亘つて加えその間温度を-76℃と-70℃の間に保つた。この温度をさらに10分間かきまぜながら維持した。臭化アリル(1.0部)を加えそして同一温度に保ちながら3時間撹拌を続けた。フラスコ内容物を次いで室温まであたためそして溶液を滴下して2立のヘキサンに加えることによつて生成物を単離した。生じた白色固体を濾し分けそして乾かした。分析は平均分子量13,867および多分散度1.2を示した。

#### モノマー「C-16」

63

を加え引続きスチレン(275.5g)の溶液およびtert.ブチルスチレン(49.1g)を加えた。モノマーはシリカゲルおよび次にアルミナを通過させて予め精製した。氷浴で冷却したけれども発熱反応のため最高温度は72℃に達した。1時間後過剰の酸化エチレン(NaOH粒上を通した)を激しく撹拌しながら約40℃の反応温度において導入した。混合物は酢酸(0.031モル)によつて急冷した。

室温まで冷却した後、反応混合物を乾燥空気で飽和させそしてメタクリル酸2-イソシアナトエチル(11.2g、0.0720モル)およびジラウリン酸ジブチル錫(4滴)触媒で処理した。14時間後混合物をメタノール中で沈澱させて278gの生成物を与えた( $\bar{M}_n = 8450$ ;  $P = 1.09$ )。

#### 実施例 1

95部のアクリル酸イソオクチルおよび5部のアクリル酸のコポリマーから成る対照実施例接着剤をつくつた。

ガラス反応瓶に17gのアクリル酸イソオクチ

モノマー「C-14」について略述した手順に従つてポリメチルメタクリレートポリマー状モノマーをつくつた。充分なメタクリル酸メチルが加えられた時点で多分散度4.1を有する約7,000の分子量に反応せしめた。このモノマーは末端基分析によつて測定したところ末端ビニル基を有さず従つて「死んだ」モノマーとみなした。これは引き続きアクリル酸イソオクチルとの共重合を試みが化学的に反応しなかつた。

#### モノマー「C-17」

分子量10,000を有するメタクリレート-末端コポリスチレン/tert.-ブチルスチレンモノマーをつくつた。Dean-Starkトラップ、凝縮器、添加漏斗、温度計、入口管、および機械的撹拌機を備えた乾燥五つ口5立フラスコに2260gのシクロヘキサンを装入した。シクロヘキサンをアルゴン下で加熱還流しそして蒸留によつて200mlを除去した。シクロヘキサンの温度を約45℃に冷やしたときに第二ブチルリチウム(シクロヘキサン中の1.1モル溶液27.8ml、0.031モル)

64

ル、1.0gのアクリル酸、0.5gの四臭化炭素と99.5gのアクリル酸イソオクチルから成る2.0gの原液、30gの酢酸エチルおよびE. I. DuPont Companyから商標名「VAZO」64で入手できる0.06gの2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)遊離基開始剤を入れた。反応瓶を窒素でパージしそして密封した。反応瓶を55℃の浴中に置きそしてその中で24時間混転して0.71の固有粘度を有したポリマーをつくつた。ポリマーを37マイクロメーターのポリエステルフィルム上に塗布して25マイクロメーターの乾燥塗り厚を与えた。塗布したフィルムを16時間平衡させそしてその後一定温度および湿度下で試験した。試験結果は第Ⅲ表中に示す。

#### 実施例 2

実施例1に記載した技法を使つて90部のアクリル酸イソオクチルおよび10部のアクリル酸から成り0.78の固有粘度を有する対照コポリマー接着剤組成物をつくつた。しかし、5部のアクリル酸の代りに10部のアクリル酸を用いてこのコ

ポリマーをつくつた。反応瓶に16gのアクリル酸イソオクチル、2.0gのアクリル酸、実施例1で使った2.0gの原液、30gの酢酸エチルおよび0.06gの遊離基開始剤を装入した。試験結果は第Ⅲ表中に示す。

#### 実施例3-10

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸および前に「モノマーC-1」として認定したメタクリラート-末端ポリマー状モノマーの種々の量から成るpaa組成物をつくつた。ガラス反応瓶中でメタクリラート-末端ポリマー状モノマーをアクリル酸イソオクチル、アクリル酸、30.0gの酢酸エチルおよび0.06gの開始剤(「VAZO」64)と合体した。瓶を窒素でバージし、密封し、55℃の水浴中で24時間混転しそして生じた接着剤組成物を3.7マイクロメートルポリエステルフィルム上に塗布し乾燥塗厚25マイクロメートルをつくりそして試験した。

メタクリラート-末端ポリマー状モノマー(C)、アクリル酸イソオクチル(A)、およびアクリル酸(B)の量は下表に示す。

実施例番号	モノマー			I. V.	剪断 (分)	剝離 N/100mm
	「A」	「B」	「C-1」			
3	90.5	6.5	3.0	—	26	66
4	87.5	6.5	6.0	0.87	540	48-53
5	84.5	6.5	9.0	0.84	3,234	50
6	81.5	6.5	12.0	0.81	4,474	18-48
7	78.5	6.5	15.0	—	8,186	0-66 VS
8	73.5	6.5	20.0	—	10,000+	4-61 VS
9	88.0	3.0	9.0	0.80	158	70
10	82.0	3.0	15.0	—	544 P.O.	50

S = Shocky (衝撃性); VS = Very Shocky (極めて衝撃性)  
P.O. = Pop off (急に剥がれる)。

67

68

これらの実施例は衝撃性に達する水準まで「C-1」を増すことによつてもたらされた剪断強さの改良を示す。それらはモノマー「C-1」を控え目な水準に保ちながらアクリル酸を減じることによつて剪断強さの犠牲において如何に接着性を改良できるかを示す。

#### 実施例11

実施例3-10における「C-1」の分子量の2倍以上のモノマー「C-2」(Mw 9000)を実施例3-10で使したものと同じ手順によつてアクリル酸イソオクチル(A)およびアクリル酸(C)と共重合させた。

実施例番号	モノマー			I. V.	剪断 (分)	剝離 N/100mm
	「A」	「B」	「C」			
11	87.5	6.5	6.0	0.79	3,073	59

同一比のA:B:Cモノマーおよびおよそ等しい固有粘度を有する上の実施例4と比べると、「C」モノマーグラフトの分子重が2倍になると剪断強さが6倍になることが判る。

#### 実施例12

上の実施例3-10に記載した手順に従い下記の成分を使用して89.3部のアクリル酸イソオクチル、4.7部のアクリル酸および6部のビニル-末端ポリマー状モノマー「C-3」から成るpaa組成物をつくつた：

成分	重量部
アクリル酸イソオクチル	89.3
アクリル酸	4.7
モノマーC-3	6.0

剪断および接着性値は第Ⅲ表を参照のこと。

#### 実施例13-17

実施例3-10中に記載した手順に従い、ビニル-末端ポリマー状モノマーC-4(b)を使つて種々のコポリマー-paa組成物をつくつた。

69

—526—

70

実施例 番 号	アクリル酸イソ オクチル(%)	アクリル酸 (%)	ビニル-末端 ポリマー状モノマー(%)
13	90	なし	10
14	85	なし	15
15	80	なし	20
16	76	4	20
17	81	4	15

生じた接着剤を50マイクロメートルポリエステルフィルム上に塗布しそして上記のように試験した。第Ⅲ表中に示す結果は少量のアクリル酸添加によつて剪断強さと剝離強さが劇的に増進することを示す。

#### 実施例 18-27

種々の量のビニル-末端ポリマー状モノマー0-4(a)をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸に添加する効果を次の実施例において言及する。これらの結果は少量のアクリル酸とマクロマーを結合する相乗効果を示す。剪断および接着力値については第Ⅲ表を参照のこと。

71

実施例 番 号	アクリル酸イソ オクチル(%)	アクリル酸 (%)	ビニル-末端 ポリマー状モノマー(%)
28	88	8	4
29	88	8	4
30	88	8	4

#### 実施例 31-36

極性モノマーアクリル酸をアクリルアミドによる置き代えの効果を観察する。アクリルアミドの水準を剪断強さを増加させるために、もしも望むならば、引き上げ、一方ビニル-末端ポリマー状モノマーの水準は最小に保つ。

実施例 番 号	アクリル酸イソ オクチル(%)	アクリル アミド(%)	ビニル-末端 ポリマー状モノマー(%)
31	89.5	3	7.5
32	87.5	2.5	10
33	85.5	2	12.5
34	83	2	15
35	93	3	4
36	91	2	7

#### 実施例 37

84.6部のアクリル酸イソオクチル、9.4部の

73

実施例 番 号	アクリル酸イソ オクチル(%)	アクリル酸 (%)	ビニル-末端 ポリマー状モノマー(%)
18	94	2	4
19	91	2	7
20	91	5	4
21	88	2	10
22	88	5	7
23	88	8	4
24	90	4	6
25	89	3	8
26	89	3	8
27	89	3	8

#### 実施例 28-30

コポリマーのpaa接着性質に対する主鎖分子量(固有粘度によつて相互関連させた)の効果を、ビニル-末端ポリマー状モノマー0-4(a)の量を一定に保ち一方固有粘度を1.50から1.20さらに1.05と減じて立証する。

72

アクリル酸、6.0部のビニル-末端ポリマー状モノマー0-5からコポリマー接着性組成物をつくつた。

ガラス反応瓶中で1.2gのビニル-末端ポリマー状モノマー0-5を16.9gのアクリル酸イソオクチル、1.9gのアクリル酸、1.8gの酢酸エール、1.2gのトルエン、および0.06gの遊離基開始剤(「VAZO」64)と合わせた。瓶を縦素でパージし、密封しそして55℃の水浴中で24時間混転してポリマーをつくりこれを37マイクロメートルポリエステルフィルム上に塗布して乾燥厚さ25マイクロメートルを与えた。

74

## 実施例 38 - 40

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマー C-6 を含む接着性コポリマーをつくつた。

実施例 番 号	アクリル酸 イソオクチル	アクリル酸	ビニル-末端 ポリマー状モノマー
38	90.5	6.5	3
39	87.5	6.5	6
40	84.5	6.5	9

## 実施例 41 - 42

重量平均分子量 22,000 を有するビニル-末端ポリマー状モノマー C-7 の変化量の効果を示すために比較を行つた。

実施例 41 は 89.3 部のアクリル酸イソオクチル、4.7 部のアクリル酸および 6 部のビニル-末端ポリマー状モノマー C-7 からなりそして 0.62 の固有粘度を有した。この材料は剪断強さ値 20 分および 100 秒につき 70 Newton の剥離接着力を有したことを記載する。

対照的に、実施例 42 は 83.6 部のアクリル酸

75

ノマーの有用性を証するためアクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマー C-9 を共重合させることによつて接着性組成物をつくつた。実施例 46、47 および 48 はそれぞれビニル-末端ポリマー状モノマー C-9、10 および 11 を使つた。

## 実施例 49

前の実施例の手順に従つて、瓶に 1.2 g のモノマー C-12、16.5 g のアクリル酸イソオクチル、1.3 g のアクリル酸、30 g の酢酸エチル、アクリル酸イソオクチル中の 0.5 重量部四臭化炭素連鎖移動剤の 1 g および 0.06 g の遊離基開始剤 (VAZO 64) を投入してアクリル酸イソオクチル、アクリル酸および遊離基塩でつくつたビニル-末端ポリマー状モノマー C-12 のコポリマーをつくつた。

この実施例は遊離基重合によつてつくつたビニル-末端ポリマー状モノマーから極めて受容し得る接着剤をつくることができることを示す。性能は第 III 表を参照のこと。

77

イソオクチル、4.4 部のアクリル酸および 12 部のビニル-末端ポリマー状モノマー C-7 を含み、固有粘度 0.47 を有していた。試験した場合、実施例 42 の接着剤組成物は剪断強さ値 1292 分および剥離接着値 100 秒につき 46 Newton を有した。

剪断強さによつて測定したような接着力におけるこの劇的な差はビニル-末端ポリマー状モノマーの側鎖のポリマー状成分の含有効果および如何にその長さおよび接着剤のコポリマー主鎖に沿つた側鎖基の頻度が塗布したシート材料の性質に影響するかを立証する。

## 実施例 43 - 45

アクリル酸イソオクチルおよび分子量 30,000 を有するビニル-末端ポリマー状モノマー (モノマー C-8) および 0 から 6 重量部までの量を変えたアクリル酸から接着性組成物をつくつた。性質および結果は第 III 表中に示す。

## 実施例 46 - 48

高多分散度を有するビニル-末端ポリマー状モノ

76

## 実施例 50

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびポリビニルトルエンポリマー状成分を有するビニル-末端ポリマー状モノマー C-13 の共重合によつて PSA 組成物をつくつた。この実施例の塗布したシート材料の剪断強さと剥離接着性をポリスチレンポリマー状成分を有するビニル-末端ポリマー状モノマーを含む実施例、例えば実施例 4 と比較すると「2」セグメントとしてのポリビニルトルエンの有効性が判る。

## 実施例 51 - 53

C-3 ビニル-末端ポリマー状モノマーを使用して下記の三つの接着性組成物をつくつた。主鎖の組成物は下記に示すように変えた。

実施例 番 号	アクリル酸 イソオクチル	アクリル酸 2-エチル ヘキシル	アクリル酸	メタクリル 酸メチル	メタクリル 酸ラウリル	ビニル- 末端ポリ マー状 モノマー
51	82	なし	5	7	なし	6
52	64	なし	5	なし	25	6
53	なし	89	5	なし	なし	6

## 実施例 54 - 60

個々の活性モノマーを使用してアクリル酸イソオクチルおよびビニル-末端ポリマー状モノマー C-2 を含む接着性組成物をつくつた。

成分	54	55	56	57	58	59	60
ビニル-末端ポリマー状モノマー	6	6	6	2	6	6	6
アクリル酸イソオクチル	90	90	90	92.2	90	90	90
アクリル酸	4						
メタクリル酸		4					
イタコン酸			4				
アクリルアミド				5.8			
メタクリルアミド					4		
アクリルニトリル						4	
メタクリルニトリル							4

## 実施例 61 - 66

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマー C-2 を 88 : 6 : 6 の重量比で共重合させて接着性組成物をつ

79

タクリル酸ポリメチルはアクリル酸エステル主鎖中に人らなかつた。生じた混合物を静置すると二層に分かれた。

実施例 69 はアクリル酸イソオクチルのみでつくり固有粘度 0.79 を有する重合生成物を生じた。この物質を 37 マイクロメートルポリエステル上に塗布して乾燥した塗布厚み 37 マイクロメートルを与えた。試験をすると、剪断強さは僅かに 0.1 分でありそして剥離強さは接着剤の接着破壊のために決定できなかった。

## 実施例 70 - 72

これらの接着剤は実施例 67 - 69 に記載したようにして同一の 10,000 分子量のビニル-末端メタクリル酸メチルポリマー状モノマー (「C-14」) を使つてつくつた。

実施例 70 は 80 部のアクリル酸イソオクチル (「A」モノマー) ; 10 部のアクリル酸 (「B」モノマー) および 10 部の「C-14」モノマーを有した。

実施例 71 は対照実施例でありそこでは「C」

くつたが、第Ⅱ表中に示すような固有粘度範囲を有するように共重合を調節した。

## 実施例 67 - 69

アクリル酸イソオクチルおよびビニル-末端ポリマー状モノマー C-14 の共重合によつて接着性組成物をつくつた。接着性組成物は 32.5 部の酢酸エチル中に 3.5 部のモノマーを 14 部のアクリル酸イソオクチルおよび 0.02 部のアゾビス (イソプロチロニトリル) (「VAZO」64) とともに溶解してつくつた。この混合物を塗料でペースした瓶の中に密封しそして 55℃ で水浴中で 24 時間混合した。生じたポリマーは 0.74 の固有粘度を有しそして 37 マイクロメートルのポリエステルフィルム上に塗布しそして乾かして 37 マイクロメートルの接着剤塗り厚みを与えた。

実施例 68 では、実施例 67 の C-14 モノマーの代りにビニル-末端を有しないメタクリル酸ポリメチルを使つた。このいわゆる「死んだ」マクロマー (C-15) をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸と共重合した。予期通りに、メ

80

モノマーは省いた。

実施例 72 は対照実施例でありそこでは「C」モノマーの代りにメタクリル酸メチルで置き換えた。

## 実施例 73

この接着剤は前の実施例中に要約した手順に従つてつくつたが異なる「C」モノマーによつた。この実施例のビニル-末端メタクリル酸メチルポリマー状モノマー「C-15」は約 14,000 の分子量および多分散度 1.20 を有した。

## 実施例 74

92 IOA/4 AA/4 「C-17」 (但し「C-17」はメタクリレート停止を有する「85 スチレン/15 t-ブチルスチレン」の分子量 10,000 のコポリマーである) から接着剤をつくつた。

1 パイントのこはく色ねじ蓋瓶にアクリル酸イソオクチル (73.6g)、アクリル酸 (3.20g)、ポリスチレン-共-tert. ブチルスチレンマクロマー (3.20g)、酢酸エチル (160g)、およびアゾビスイソプロチロニトリル (0.24g) を

加えた。混合物をアルゴンによつて5分間ガス抜きを行ないそして60℃において30時間ラウンダーオメーター (launder-O-meter) 中に入れた。ポリマー溶液を25%固形物にまで希釈しそして50マイクロメーターの下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し200 $\mu\text{m}^2$ につき500 $\mu\text{m}$ の乾燥塗布量を与えた。

## 第 I 表

## 「A」モノマー

略語	化合物
EHA	アクリル酸エチルヘキシル
LMA	メタクリル酸ラウリル
IOA	アクリル酸イソオクチル
MMA	メタクリル酸メチル

## 「B」モノマー

略語	化合物
AA	アクリル酸
MAA	メタクリル酸
ITA	イタコン酸
ACM	アクリルアミド
MACM	メタクリルアミド
ACN	アクリロニトリル
MACN	メタクリロニトリル

83

84

## 第 II 表

## 「C」モノマー

(ビニル-末端ポリマー状モノマー)

名称	反復単位	末端	分子量	多分散度
C-1	スチレン	メタクリレート	4,000	1.16
C-2	スチレン	メタクリレート	9,000	1.05
C-3	スチレン	アクリレート	12,000	1.34
C-4 (a)	スチレン	メタクリレート	20,000	1.08
C-4 (b)	スチレン	メタクリレート	10,000	1.09
C-5	1,4-ブチルスチレン	アクリレート	12,000	1.13
C-6	アルファ-メチルスチレン	アクリレート	10,000	1.68
C-7	スチレン	アクリレート	22,000	1.22
C-8	スチレン	メタクリレート	30,000	1.20
C-9	スチレン	メタクリレート	18,000	1.94
C-10	スチレン	メタクリレート	20,000	1.92
C-11	スチレン	メタクリレート	22,000	2.26
C-12	スチレン	メタクリレート	18,000	1.99
C-13	ビニルトルエン	メタクリレート	10,000	1.11
C-14	メタクリル酸メチル	アクリレート	10,000	2.60
C-15	メタクリル酸メチル	ビニル	14,000	1.20
C-16	メタクリル酸メチル	無官能性	7,000	4.10
C-17	スチレン-共-1,4-ブチルスチレン	メタクリレート	10,000	1.09

(85)

—530—



第 Ⅱ 投  
接着剤実施例

実施例 番 号	モノマー-重量部 (PBW)						固有 粘度	剪 断 (分)	剥離 N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
1	IOA	95	AA	5	なし	なし	0.71	1	79
2	IOA	90	AA	10	なし	なし	0.78	43	77
3	IOA	90.5	AA	6.5	C-1	3	--	26	66
4	IOA	87.5	AA	6.5	C-1	6	0.87	549	50s
5	IOA	84.5	AA	6.5	C-1	9	0.84	3,234	50
6	IOA	81.5	AA	6.5	C-1	12	0.81	4,474	18-48s
7	IOA	78.5	AA	6.5	C-1	15	--	8.186	0-66vs
8	IOA	73.5	AA	6.5	C-1	20	--	10,000+	4-61vs
9	IOA	88.0	AA	3.0	C-1	9	0.80	158	70
10	IOA	82.0	AA	3.0	C-1	15	--	544PO	50
11	IOA	87.5	AA	6.5	C-2	6	0.79	3,073	59
12	IOA	89.3	AA	4.7	C-3	6	0.58	1,008	67
13	IOA	90	なし	なし	C-4b	10	1.26	20	66
14	IOA	85	なし	なし	C-4b	15	1.27	68	48
15	IOA	80	なし	なし	C-4b	20	1.52	10,000+	37
16	IOA	76	AA	4	C-4b	20	1.63	10,000+	81
17	IOA	81	AA	4	C-4a	15	1.44	10,000+	81
18	IOA	94	AA	2	C-4a	4	1.27	106	72
19	IOA	91	AA	2	C-4a	7	--	642	70

( 8 6 )

## 接着剤実施例 ( 続 き )

実施例 番 号	モノマー-重量部 (PBW)						固有 粘度	剪 断 (分)	剥離 N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
20	IOA	91	AA	5	C-4a	4	--	8,870	92
21	IOA	88	AA	2	C-4a	10	1.25	218	59
22	IOA	88	AA	5	C-4a	7	--	6,460	83
23	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.50	20,000+	90
24	IOA	90	AA	4	C-4a	6	--	3,530	74
25	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	224	74
26	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	674	74
27	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	716	74
28	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.50	20,000+	90
29	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.20	10,000+	74
30	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.05	10,000+	83
31	IOA	89.5	ACM	3	C-4a	7.5	--	602	70
32	IOA	87.5	ACM	2.5	C-4a	10	--	305	50
33	IOA	85.5	ACM	2	C-4a	12.5	--	184	50
34	IOA	83	ACM	2	C-4a	15	--	195	42
35	IOA	93	ACM	3	C-4a	4	--	331	79
36	IOA	91	ACM	2	C-4a	7	--	132	68
37	IOA	84.6	AA	9.4	C-5	6	0.59	215	70
38	IOA	90.5	AA	6.5	C-6	3	0.87	190	53
39	IOA	87.5	AA	6.5	C-6	6	0.83	10,000+	57

( 8 7 )

## 接着剤実施例 (続き)

実施例 番号	モノマー重量部 (PBW)						固有 粘度	剪 断 (分)	剥 離 N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
40	IOA	84.5	AA	6.5	C-6	9	0.75	10,000+	57
41	IOA	89.3	AA	4.7	C-7	6	0.62	20	70
42	IOA	83.6	AA	4.4	C-7	12	0.47	1,292	46
43	IOA	88	なし	なし	C-8	12	0.67	13 PO	61
44	IOA	85	AA	3	C-8	12	0.69	145 PO	55
45	IOA	82	AA	6	C-8	12	0.74	10,000+	59
46	IOA	87.5	AA	6.5	C-9	6	0.85	1,300	70
47	IOA	87.5	AA	6.5	C-10	6	0.80	10,000+	59
48	IOA	87.5	AA	6.5	C-11	6	0.81	4,159	61
49	IOA	87.5	AA	6.5	C-12	6	1.16	10,000+	55
50	IOA	87.5	AA	6.5	C-13	6	0.81	8,990	59
51	MMA IOA	7 82	AA	5	C-3	6	0.96	10,000+	59
52	LMA IOA	25 64	AA	5	C-3	6	0.72	2,735	66
53	2-EHA	89	AA	5	C-3	6	0.91	4,250	61
54	IOA	90	AA	4	C-2	6	0.99	462 PO	66
55	IOA	90	MAA	4	C-2	6	0.65	25 PO	53
56	IOA	90	ITA	4	C-2	6	0.54	10,000+	66
57	IOA	92.2	ACM	5.8	C-2	2	0.82	2,950	53

( 88 )

## 接着剤実施例 (続き)

実施例 番号	モノマー重量部 (PBW)						固有 粘度	剪 断 (分)	剥 離 N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
58	IOA	90	MACM	4	C-2	6	0.65	672 PO	61
59	IOA	90	ACN	4	C-2	6	0.57	32 PO	46
60	IOA	90	MACM	4	C-2	6	0.33	2	48
61	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.67	755	70
62	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.52	585	50
63	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.37	396	63
64	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.35	203	61
65	IOA	38	AA	6	C-2	6	0.32	131	55
66	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.25	9	50
67	IOA	80	なし	なし	C-14	20	0.74	12	53
68	IOA	80	なし	なし	C-16	20	0.37	0.1	0
69	IOA	100	なし	なし	なし	なし	0.79	0.1	0
70	IOA	80	AA	10	C-14	10	0.77	728	61
71	IOA	90	AA	10	なし	なし	0.81	83	83
72	MMA IOA	10 80	AA	10	なし	なし	0.84	298	74 vs
73	IOA	80	AA	10	C-15	10	0.82	440	74
74	IOA	92	AA	4	C-17	4	0.81	170	78

接着剤性質に関して略記した表示：S＝衝撃的；vs＝極めて衝撃的；PO＝急になくなる

( 89 )

## 実施例 7 5

モノマー「C-3」(分子量12,000)とモノマー「C-7」(分子量22,000)の3配合物をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸と共重合させそして配合せずに使用した「C-3」および「C-7」モノマーを有した接着剤に対し剪断および剥離接着性質を比べた。双方のモノマーはアクリレート-末端ポリスチレンである。これらの接着剤の調製は実施例3-10に記載した手順に従った。

モノマー	「C」モノマー			I.V.	剪断 (分)	剥離 N/100 mm
	「A」	「B」	「C-3」			
対照	88	6	6	0.79	2,245	57
配合	82	6	0	0.74	1,093	50
	84	6	2	0.83	1,675	50
	85	6	3	0.78	1,603	50
	85	6	6	0.85	1,395	53
					P	
			「C-7」			
			0		1.06	
			12		1.02	
			8		1.16	
			6		1.28	
			3		1.31	

90

91

この実施例は順応性アクリル主鎖上の長および短の側鎖グラフトの完全に無作為な配置から極めて受容性のあるpsaをつくることができることを明らかに証明する。

## 実施例 7 6

C-1に対して記載した技法を使用して約9,000の分子量を有するメタクリレート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーを合成した。スチレンモノマー(162g)を1900 ml(1463g)のシクロヘキサンに加えて10重量%溶液をつくつた。第二ブチルリチウムの1.1モル溶液(14.7 ml)をモノマー溶液に加えそしてモノマー「C-1」に対して記載したように反応を進めた。ポリスチリルアニオンを5.0 mlの新たに蒸留した酸化プロピレンによつてキャップした。30分間の急速攪拌後暗-橙色は黄色に変つたが消失しなかつた。マクロモノマーを5.0 ml(5.7g)の新しく蒸留した塩化メタクリロイルで停止させそして前に記載したように沈殿させた。 $\bar{M}_n$  6669; $\bar{M}_w$  8525;  $P=1.28$ 。

6.0部のビニル-末端ポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および87.5部のアクリル酸イソオクチルを使用して接着性ターポリマーをつくつた。接着剤の固有粘度は0.78であつた。テープの性質を前に記述したようにして測定した。剪断3183分; 接着性62 N/100 mm。

この実施例は好ましい酸化エチレンキャップの代りに酸化プロピレンによるキャッピングによつて満足すべきマクロモノマーをつくりうることを示す。

## 実施例 7 7

無水マレイン酸を停止剤として使つた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。 $\bar{M}_n$  5731;  $\bar{M}_w$  6898;  $P=1.203$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使つて接着性ターポリマーをつくつた。剪断は53分、接着性は35 N/100 mmと測定された。

92

—533—

93

コポリマー主鎖中にこの無水マレイン酸-末端マクロマーの混入が極めて少なかつたので剪断強さの改良は印象的ではなかつた。

#### 実施例 7 8

臭化アリルを停止剤として使つた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。 $\bar{M}_n$  6394;  $\bar{M}_w$  6798;  $P=1.063$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使用して接着性ターポリマーをつくつた。剪断を30分、接着性を42N/100mm、I.V.=0.65と測定した。

接着剤コポリマー中にこのアリル-末端マクロマーの混入が極めて少なかつたので剪断強さ改良は極めて限定された。

#### 実施例 7 9

停止剤が塩化ビニルベンジルであつた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000

を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。 $\bar{M}_n$  5962;  $\bar{M}_w$  6521;  $P=1.093$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使つて接着性ターポリマーをつくつた。剪断は115分と測定された。剥離接着力は35N/100mmであつた。

マクロマーの混入が微量であつたので剪断強さの改良は極めて控え目であつた。

#### 実施例 8 0

この実施例はメタクリル酸メチルモノマーを予めつくつたポリマー主鎖にグラフト結合することによつて例外的な剪断強さを有する極めて受容しうるpsa生成物を生産することができることを示す。

2段階法の第1段階において、156.8gのアクリル酸イソオクチル、3.2gのメタクリル酸ジメチルアミノエチル、240gの酢酸エチルおよび0.48gの「VAZO」触媒を1立黄褐色瓶中で反

94

応させてポリマー主鎖をつくつた。瓶を窒素でパージし、密封しそして54℃において水浴中の回転保持器中に22時間置いた。4時間追加の反応時間の間、浴の温度を60℃に上げた。その結果生じたポリマー溶液は38.4%の固形物含量および固有粘度0.71を有した。

第2段階において、第1段階からの350gのポリマー溶液を60gのメタクリル酸メチル、100gのトルエンおよび0.5gの9-フルオレノンと温度計、凝縮器、攪拌機および反応混合物の上に酸素雰囲気除去するためにフラスコのパージに使用する窒素に対する入口を取り付けた1立ガラスフラスコ中で合体させた。フラスコの内容物を2個の15ワット(OE F-15 T 8 BL)暗光管の紫外線で16時間照射した。溶液の粘度は増加しそして9-フルオレノンの特殊の黄色が消滅して反応が起つたことを示した。グラフト結合した生成物は32.4%の固形物含量の透明溶液中にあつた。生じたポリマーの固有粘度は0.85であつた。この接着剤溶液を37マイクロメータ

96

95

ーのポリエステルフィルム上に乾燥厚さ25マイクロメーターで塗布して剥離接着力60Newton/100mmおよび10,000分以上の剪断強さを有する感圧接着剤塗布フィルムを生じた。

#### 実施例 8 1

この実施例は良好な剪断強さおよび良好な接着力はポリマーをポリマー主鎖にグラフト結合することによつて達成できることを示す。

94部のアクリル酸イソオクチルおよび6部のアクリル酸の好ましいコポリマー主鎖を酢酸エチル中で標準遊離基法によつて0.61の固有粘度に重合させた。

アニオン重合によつて予めつくつた好ましいグラフト結合ポリマーは約14,000の分子量および1.07の多分散度を有するヒドロキシ-末端ポリスチレンであつた。

ポリマー主鎖(231gの14.9%トルエン溶液)を2.1gの予めつくつたグラフト結合ポリマーおよび0.2gのパラトルエンスルホン酸触媒と合わせた。この混合物を500ml丸底フラスコ中

## 第1頁の続き

⑦発明者 マイクル・リー・ツメイ  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
 ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)

で24時間加熱還流させそしてエステル化の水を  
 Dean Stark トラップによつて除去した。生じた  
 ポリマー接着剤を37マイクロメートルのポリエ  
 ステルフィルム上に25マイクロメートルの乾燥  
 厚さに塗布した。これは剥離接着力116 Newton  
 /100mmおよび剪断強さ624分を有するpsa  
 塗布フィルム生成物を生じた。

本発明は特殊の実施態様との関係で記載したが、  
 さらに改良が可能であることを理解すべきである。  
 例えば、酢酸ビニル、アクリル酸ヒドロキシエチ  
 ル、メタクリル酸ヒドロキシエチルまたはN-ビ  
 ニル-2-ピロリドンおよびこれに類するものの  
 ような適度の量のその他の共重合性モノマーもま  
 た使うことができる。ここに記載する特許請求の  
 範囲はこの技術に熟練した人がここに記述された  
 ところのものと化学的に同等のものとして認める  
 ところの変化を含む意図である。

代理人 浅 村 皓